



# KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

Document Code:A

(11) Publication No.1020010056566 (43) Publication Date. 20010704

(21) Application No.1019990058067 (22) Application Date. 19991215

(51) IPC Code:

H01M 10/36

(71) Applicant:

LG CHEM INVESTMENT, LTD.

(72) Inventor:

BAE, JUN SEONG

LEE, GI YEONG

PARK, HONG GYU

PARK, SEONG YONG

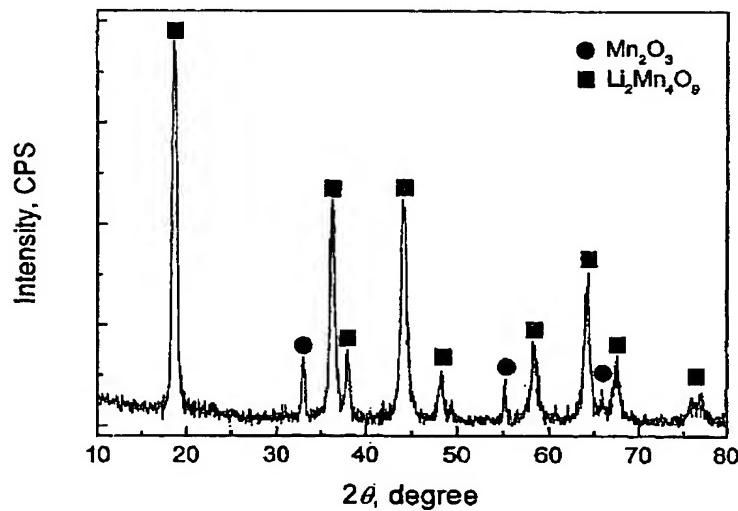
(30) Priority:

(54) Title of Invention

METHOD FOR PRODUCING LITHIUM MANGANESE COMPOSITE OXIDE POWDER FOR LITHIUM BATTERY

Representative drawing

(57) Abstract:



**PURPOSE:** A lithium manganese composite oxide having regular and spinel structure is provided for accelerating material transfer to increase density and reduce specific surface of particles by eliminating excess oxygen that exists in the material in desired range of the temperature to form the spinel phase without raising the heat-treatment temperature.

**CONSTITUTION:** The lithium manganese composite oxide defined as  $\text{Li}(1+x)\text{Mn}(2-x)\text{O}_4$  ( $0.02 \leq x \leq 0.12$ ) is prepared by mixing lithium compound and manganese compound in a mole ratio of  $\text{Li}/\text{Mn}$  of 1:1. to 1.12:1.88; firstly calcinating the mixture for 5–20 hours at 300–530 deg.C under air atmosphere obtained by providing a gas mixture having 10% air or oxygen in a flow rate of 0.05–2.0 liter/gh; secondly calcining the calcined mixture for 5–30 hours at 530–680 deg.C under inert gas atmosphere obtained by providing another gas mixture having 7% inert gas or oxygen in a flow rate of 0.05–2.0 liter/gh; and thirdly calcining the second calcined mixture for 3–20 hours at 700–800 deg.C. under air atmosphere obtained by providing the last gas mixture having 10% air or oxygen in a flow rate of 0.05–2.0 liter/gh.

COPYRIGHT 2001 KIPO

If display of image is failed, press (F5)

(19) 대한민국특허청 (KR)  
 (12) 공개특허공보 (A)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
 H01M 10/36

(11) 공개번호 특2001 - 0056566  
 (43) 공개일자 2001년 07월 04일

(21) 출원번호 10 - 1999 - 0058067  
 (22) 출원일자 1999년 12월 15일

(71) 출원인 주식회사 엘지씨아이  
 성재갑  
 서울 영등포구 여의도동 20번지

(72) 발명자 박홍규  
 대전광역시 유성구 도룡동 381 - 42번지 엘지사택 5동 103호  
 배준성  
 대전광역시 유성구 도룡동 386 - 42번지 엘지사택 6동 402호  
 박성용  
 대전광역시 유성구 도룡동 엘지기숙사 515  
 이기영  
 대전광역시 유성구 도룡동 엘지아파트 8동 510호

(74) 대리인 김성기  
 송병옥

심사청구 : 있음

## (54) 리튬전지용 리튬 망간 복합산화물 분말의 제조방법

## 요약

본 발명은  $\text{Li}_{1+x} \text{Mn}_{2-x} \text{O}_4$  ( $0.02 \leq x \leq 0.12$ )의 스피넬 구조 리튬 망간 복합산화물의 제조방법 및 이 방법으로 제조되는 리튬 망간 복합산화물을 양극 활물질로 사용하는 리튬이온 전지에 관한 것이다.

본 발명은 이를 위하여, a) i) 리튬 화합물; 및 ii) 망간 화합물을 혼합하는 단계; b) 상기 a) 단계의 혼합물을 공기 분위기 하에서 300 내지 530 °C의 소성온도로 소성하는 단계; c) 상기 b) 단계의 소성물을 불활성 가스 분위기 하에서 530 내지 680 °C의 소성온도로 소성하는 단계; 및 d) 상기 c) 단계의 소성물을 공기 분위기 하에서 700 내지 900 °C의 소성온도로 소성하는 단계를 포함하는  $\text{Li}_{1+x} \text{Mn}_{2-x} \text{O}_4$  ( $0.02 \leq x \leq 0.12$ )의 스피넬 구조 리튬 망간 복합산화물의 제조방법 및 이 제조방법으로 제조된 리튬 망간 복합산화물을 양극 활물질로 사용하는 리튬이온 전지를 제공한다.

본 발명의 제조방법에 따라서 제조된 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물은 구조적으로 안정하고, 조성이 균일하며, 이를 양극 활물질로 사용하는 리튬이온 전지는 용량 및 수명특성이 우수하다.

대표도  
도 1

색인어  
리튬, 망간, 스피넬, 양극 활물질, 리튬 이온 전지, 복합 산화물, 산소 결합

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 1차 소성한 리튬 망간 화합물에 대한 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 1차 소성한 리튬 망간 화합물의 분위기 및 온도에 따른 열중량의 변화를 나타낸 것이다.

도 3은 2차, 및 3차 소성 공정에 대한 열처리 조건을 도식적으로 나타낸 것이다.

도 4는 2차 및 3차 소성으로 얻은 실시예 2와 비교예 1의 스피넬 화합물의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 2차 소성 공정의 열처리 온도에 따른 실시예 2와 비교예 1의 스피넬 화합물의 진밀도 및 비표면적을 나타낸 것이다.

도 6은 2차 소성 공정의 열처리 시간에 따른 실시예 2와 비교예 1의 스피넬 화합물의 진밀도 및 비표면적을 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 1, 2, 3의 2차, 3차 소성 공정, 비교예 1, 2의 2차 소성공정, 및 비교예 3의 소성공정을 도식적으로 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 1, 2, 3, 및 비교예 1, 2, 3에서 제조된 스피넬 화합물을 양극 활물질로 적용한 리튬이온 2차 전지의 전지 용량 및 수명특성을 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용분야]

본 발명은  $\text{Li}_{1+x} \text{Mn}_{2-x} \text{O}_4$  ( $0.02 \leq x \leq 0.12$ )의 스피넬 구조 리튬 망간 복합산화물의 제조방법 및 이 방법으로 제조되는 리튬 망간 복합산화물을 양극 활물질로 사용하는 리튬이온 전지에 관한 것이다.

[종래 기술]

리튬 이온의 삽입과 탈리가 가능한 재료에는 여러가지 종류가 있지만, 그 중에서도 4 V(voltage)급 리튬 이온 2 차 전지의 양극 활물지로 사용될 수 있는 재료는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등이다. 이 중에서 스피넬 구조를 갖는 리튬 망간 복합 산화물인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 재료의 환경친화성, 결정구조적 안정성 및 낮은 원료 가격 때문에 최근 상업적 응용을 위해 활발하게 연구되고 있는 재료이다.

스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물은 위크햄(Wickham)과 크로프티(Crofty)에 의해 탄산리튬과 망간 산화물을 리튬과 망간의 몰비가 1 : 2 가 되도록 혼합한 후 열처리함으로써 얻을 수 있다고 보고된 이래로 많은 연구가 진행되었다. 실제로 미국특허 제4,828,834호에  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  조성을 갖는 스피넬 상(phase)의 최적 합성온도는 탄산리튬과 망간 산화물을 원료로 사용할 경우 430~520 °C 정도가 적합하다고 보고하였다. 또한 문현(Manev 등의 J. Power Sources (1995), p 1~6)에서 리튬 2차 전지용 스피넬( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )의 합성은 750 °C 보다 낮은 온도에서 실시되어야 하고, 합성온도는 스피넬 화합물의 용량과 밀접한 관계가 있다고 하였다.

또한 미국특허 제5,521,933호에 800 °C 이상의 온도에서 열처리하면 상당한 양의 산소가 스피넬로부터 빠져 나가면서 전기화학적으로 비활성인 불순물상을 형성하기 때문에 용량의 감소를 초래한다고 하였다. 또한 미국특허 제5,425,932호에서 스피넬 화합물의 용량을 증가시키기 위해서는 800 °C 이상에서 열처리해야 하며, 부가적으로 결함이나 불순물상의 형성을 억제하기 위해서는 열처리 온도도 중요하지만 냉각속도가 10 °C/hr 정도로 충분히 느려야 한다고 하였다. 요시오(Yoshio) 등은 용융 침투법(melt impregnation process)이라고 하는 방법으로  $\text{MnO}_2$ 의 원료 입자 내부로 녹는점이 낮은 리튬 화합물을 용융 침투시켜 반응시키는 방법으로 조성이 균일한 리튬 망간 스피넬 분말을 합성하였다.

이러한 종래의 연구 결과들을 종합하면, 스피넬이 형성되는 온도에 따라 400~500 °C의 저온형 스피넬과 600~900 °C의 고온형 스피넬로 나누어지며, 저온형 스피넬은 조성이  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 로 4 볼트 영역에서의 가역용량을 갖지 않는 재료이고, 고온형 스피넬의 용량은 그 합성온도에 의해 좌우된다고 보고되고 있지만 고온에서 열처리할 경우 비록 용량이 증가하더라도 격자 내에 원자적 수준의 결함이 형성되어 화학적 조성의 불균일성과 격자결함 등에 의해 수명특성이 저하되는 것이다.

최근에 이러한 문제점을 해결하기 위하여 원료입자의 크기를 줄이는 방법, 액상을 이용한 원료의 혼합, 열처리 시간을 늘리는 방법 등이 응용되었다. 그러나 원료입자의 크기를 줄이기 위해서는 장시간의 분쇄 및 혼합이 요구되고 이 과정에서 다른 불순물이 도입될 수 있다. 또한 액상방법을 이용할 경우는 균일한 혼합을 이를수는 있지만 제조되는 스피넬의 입자가 5  $\mu\text{m}$  미만으로 매우 미세하여 공정성, 즉 입자의 흐름성이 저하되어 실제 전극제조에는 적용하기가 어렵다.

따라서 2차 입자의 크기가 10~30  $\mu\text{m}$ 이며, 화학적 조성이 균일한 리튬 망간 복합 산화물을 제조하는 것이 필요하다.

이러한 화학적 조성을 균일하게 하기 위하여 불균일성의 원인을 살펴보면, 재료의 화학적 조성 불균일성은 원자의 이동과 관계가 있으며, 열처리 과정에서 입자 내에서 각 원소의 이동속도가 낮기 때문이다. 즉, 원자의 낮은 이동속도는 조성의 균일화를 방해할 뿐만 아니라 입자성자, 치밀화 등을 저하시켜 합성되는 분말의 물리적, 화학적 특성을 저하시키게 된다. 재료 내에서 물질이동은 확산계수에 의해 좌우되며, 하기 수학식 1로 나타내게 된다.

수학식 1

$$D_i = D_{i0} \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{RT}\right)$$

상기 식에서,

$D_i$ 는 특정원자의 확산계수이고,

$D_{i0}$ 는 특정원자의 고유진동수 인자이고,

$\Delta E_i$ 는 활성화 에너지이고,

R은 이상기체상수이며, 및

T는 절대온도(K)이다.

여기에서 물질이동에 가장 중요한 역할을 하는 인자는 온도( $T$ )와 활성화 에너지( $\Delta E_i$ )이다.

리튬 망간 스피넬 화합물은 850 °C 이상의 온도에서 열처리하여 합성하며 불균일 조성 또는 불순물 상이 형성된다고 알려져 있다. 따라서 입자의 친밀도를 향상시키거나 비표면적을 줄이기 위하여 열처리 온도를 증가시키는 데는 한계가 있다. 따라서 온도를 증가시키지 않고 물질이동을 촉진시킬 수 있는 방법을 개발하는 것이 필요한 것이다.

또한 활성화 에너지는 재료의 구조, 재료 내에 존재하는 결함, 불순물 등에 의해 좌우된다. 따라서 입자 내에 물질이동을 촉진시키기 위해서는 재료 내에 존재하는 불순물을 제거하고, 원자의 공공(atomic vacancy)과 같은 빈 자리를 형성하여야 한다. 저온형 리튬 망간 스피넬 화합물의 경우에는 재료 내에 존재하는 산소파량 결함이 재료 내에 물질의 이동을 방해하기 때문에 상기 수학식 1의  $\Delta E_i$  값을 증가시켜 확산속도를 감소시킨다. 따라서 스피넬 화합물은 낮은 확산계수 때문에 입자의 친밀화, 입자성장, 조성의 균일화 등이 방해받게 된다. 그러므로 열처리 과정에서 리튬 망간 복합산화물의 스피넬상을 형성하는 온도 영역에서 재료 내에 존재하는 산소파량 결함을 제거하여 물질이동을 촉진시켜 화학적 조성의 균일화를 도모하는 것이 필요하다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 조성이 균일하고, 친밀화된 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 열처리 온도를 증가시키지 않고서도 물질이동을 촉진시켜 입자의 친밀도를 높이고, 비표면적을 감소시킨 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 열처리 과정에서 리튬 망간 복합산화물의 스피넬상을 형성하는 온도영역에서 재료 내에 존재하는 산소파량 결함을 제거하여 물질이동을 촉진시켜 화학적 조성을 균일화하는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조된 조성이 균일하고, 친밀화되어 성능이 향상된 리튬 망간 스피넬을 양극 활물질로 사용하는 전기화학적 특성이 향상된 리튬 전지 또는 리튬이온 2차 전지를 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

##### [과제를 해결하기 위한 수단]

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여,

$Li_{1+x} Mn_{2-x} O_4$  ( $0.02 \leq x \leq 0.12$ )의 스피넬 구조 리튬 망간 복합산화물의 제조방법에 있어서,

a) i) 리튬 화합물; 및

ii) 망간 화합물

을 혼합하는 단계;

b) 상기 a) 단계의 혼합물을 공기 분위기 하에서 300 내지 530 °C의 소성온도

로 소성하는 단계;

c) 상기 b) 단계의 소성물을 불활성 가스 분위기 하에서 530 내지 680 °C의

소성온도로 소성하는 단계; 및

d) 상기 c) 단계의 소성물을 공기 분위기 하에서 700 내지 900 °C의 소성온도

로 소성하는 단계

를 포함하는 리튬 망간 복합산화물의 제조방법을 제공한다.

또한 본 발명은 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물 분말을 활물질로 사용하는 양극을 포함하는 리튬 이온 전지에 있어서,

상기 양극 활물질이 상기 제조방법으로 제조되는  $\text{Li}_{1+x} \text{Mn}_{2-x} \text{O}_4$  ( $0.02 < x < 0.12$ )의 스피넬 구조 리튬 망간 복합산화물인 리튬이온 전지를 제공한다.

#### [작용]

i)에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물의 제조에서 나타나는 잉여의 산소를 충분히 제거하여 입자성장, 치밀화 및 조성의 균일화를 도모한 후에 다시 산소를 삽입시켜 구조적으로 안정하고 조성이 균일한 스피넬 화합물 분말을 제조하는 것이다.

본 발명은 이를 위하여 스피넬 구조를 갖는  $\text{Li}_{1+x} \text{Mn}_{2-x} \text{O}_4$  ( $0.02 < x < 0.12$ )의 리튬 망간 복합 산화물의 제조에 있어서, 출발 원료로 1 종 이상의 망간 화합물과 1 종 이상의 리튬 화합물의 혼합물을 사용하였다.

상기 망간 화합물은 망간염, 망간 산화물, 또는 이들의 혼합물이 가능하며, 상세하게는  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnC}_3$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ , 및  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  등으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것이 바람직하다.

상기 리튬 화합물은 리튬염, 리튬 산화물, 또는 이들의 혼합물이 가능하며, 상세하게는  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{COO}$ , 및  $\text{LiCHO}_2$  등으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택하는 것이 바람직하다.

상기 망간 화합물과 리튬 화합물의 혼합은 Li 와 Mn의 몰비 기준으로 1.02 : 1.98 내지 1.2 : 1.88 이 되도록 혼합하는 것이 바람직하다.

또한 본 발명은 스피넬 화합물에 금속원소를 일부 치환하여 합성하는  $\text{Li}_{1+x} \text{Mn}_{2-x-y} \text{M}_y\text{O}_4$  ( $0.02 \leq x \leq 0.12$ ,  $0 \leq y \leq 0.1$ )의 리튬 망간 복합산화물도 제공한다.

이 리튬 망간 금속 복합산화물은 Cr, Co, Al, B, Ga, Ni, Ti, 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속원소 또는 금속원소 산화물을 상기 망간 화합물과 리튬 화합물의 원료 혼합시 함께 투입하고, 같은 방법으로 소성하여 스피넬 구조로 제조된다. 이러한 리튬 망간 금속 복합산화물은 본 발명의 소성방법에 의해 균일하고 치밀한 복합산화물로 제조되며, 이를 양극 활물질로 사용할 수 있다.

1 차 소성은 저온형 스피넬을 제조하는 것으로, 상기 망간 화합물과 리튬 화합물의 혼합물을 300 내지 500 °C의 온도에서 가스를 흘려주면서 소성하는 것이다. 이때 소량의 불순물 상과 중간 상이라고 할 수 있는 과량의 산소가 함유된 산소과량 결함 스피넬(oxygen excess defect spinel)을 형성하게 되는 것이다. 이때 사용된 가스는 공기 또는 산소 함유량이 10 내지 100 부피%인 혼합가스이며, 가스 유속은 0.05 내지 2.0 l /gh(시간· 무게 당 부피)로 로에 흘려주는 것이 바람직하다. 1 차 소성 시간은 5 내지 20 시간이 바람직하며, 특히 불순물 상이 적고, 산소과량의 결함을 가진 스피넬을 제조하는 데는 7 내지 10 시간이 바람직하다.

도 1은 상기 1 차 소성으로 얻은 스피넬 분말의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것으로, 저온형 스피넬인  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 를 나타내며, 산소과량 결함과 기타 소량의 불순물을 함유하고 있음을 알 수 있다.

도 2는 상기 1 차 소성으로 얻은 저온형 스피넬 분말을 공기 및 질소 분위기 하에서 열중량 분석한 결과를 나타낸 것으로, 이 때 온도는 5 °C/min의 속도로 850 °C까지 승온시키고, 다시 동일한 속도로 냉각하였으며, 가스유량은 20 mL/min으로 하였다.

분석결과를 살펴보면, 공기 및 질소 분위기 모두 500~530 °C 부근에서 급격하게 중량 감소가 일어났다. 공기 분위기에서는 약 530 °C에서 중량 감소 후 830 °C 까지 중량의 변화가 거의 없으며 그 이상의 온도에서는 다시 중량이 감소되었다. 그러나 냉각과정에서 500 °C 이하로 냉각될 때까지 다시 중량이 서서히 증가하고 있음을 알 수 있다. 반면에 질소 분위기에서는 520 °C 부근에서 중량의 감소가 크게 일어난 후 온도증가에 따라 약간씩 감소하다가 750 °C 이상에서 급격하게 감소가 일어나는 것을 알 수 있다. 그리고 중량감소의 절대량도 공기 중에서 열처리한 경우보다 훨씬 더 크다는 것을 알 수 있다.

이러한 결과로 볼 때, 일정한 열처리 온도 범위 내에서 스피넬 내에 존재하는 산소의 함량이 열처리 분위기 및 온도에 민감하게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 하기의 2 차, 3 차 소성은 이러한 결과를 바탕으로 확립되었다.

2 차 소성은 비활성 가스를 사용한 분위기 조절에 의한 열처리 단계로, 1 차 소성에서 얻은 산소과량 결함 스피넬이 화원성 분위기에 의해 산소를 방출하여 재료의 표면 및 내부에 원자적인 공공(vacancy)과 같은 결함(defect)을 형성시켜 물질 이동을 향상시키는 단계이다. 따라서 스피넬의 조성 균일화가 촉진되며, 산소 방출에 의한 입자 표면에너지가 증가됨에 따라 입자의 성장과 치밀화를 도모하여 합성된 스피넬의 치밀화와 진밀도를 향상시킨다.

3 차 소성은 상기 2 차 소성보다 높은 온도에서 실시하여 2 차 소성의 열처리 과정에서 나타난 산소의 지난친 방출에 의해 형성된 격자 결함과 이로 인한 망간의 원자가의 감소에 따른 확장된 격자를 가진 스피넬에 다시 산소를 흡입시켜서 격자를 감소시키고 스피넬 구조를 안정화시키는 단계이다.

도 3은 2 차 소성과 3 차 소성에 대한 열처리 조건을 나타낸 것이다. 2 차 소성은 1 차 소성된 산소과량 결함 스피넬을 불활성 가스 또는 산소 함량 5 부피% 이하인 혼합가스를 사용하여 530~680 °C의 온도에서 열처리한다. 이 2 차 소성의 열처리 시간과 온도에 따라 제조되는 스피넬 입자의 크기, 진밀도, 비표면적 등을 조절할 수 있으며, 가능한 열처리 시간은 5 내지 30 시간이다. 이 때의 가스유량은 0.05~2.0 L /gh가 바람직하다.

상기 3 차 소성의 열처리는 산소의 함량이 10 부피% 이상인 혼합가스나 공기를 분위기 조절용 가스로 사용하며, 열처리 온도는 700~900 °C가 바람직하다. 이 때의 가스유량은 0.01~2.0 L /gh가 바람직하다.

도 4는 2 차, 3 차의 소성을 거쳐서 얻은 스피넬 화합물의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것으로 분위기 조절을 하지 않고 제조할 경우(비교예 1)에 비하여 회절선의 폭이 좁은 것으로 보아 결정성이 더 잘 발달되어 있는 것을 알 수 있다.

도 5는 2 차 소성 공정의 열처리 온도에 따른 합성된 스피넬 화합물의 진밀도 및 비표면적을 나타낸 것이다. 2 차 소성의 열처리 온도가 증가할수록 진밀도가 증가하고 비표면적이 감소함을 알 수 있다. 실제로 하기 비교예 1의 분위기 조절을 하지 않고 제조하여 얻은 스피넬 화합물의 진밀도 값이 4.083 g/cm<sup>3</sup> 이므로 보다 낮은 온도에서 짧은 시간의 열처리에 의해 더 큰 진밀도를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

도 6은 또 다른 일례로 3 차 소성 공정의 열처리 온도에 따른 합성된 스피넬 화합물의 진밀도 및 비표면적을 나타낸 것이다. 일정한 온도에서 열처리 시간이 증가할수록 진밀도가 증가하고 비표면적이 감소한다.

따라서 본 발명의 방법으로 제조되는 스피넬 구조를 갖는 리튬 망간 복합 산화물은 결정성이 발달하여 격자 내에 결함이 적고, 응집입자의 치밀화가 잘 진행되어 비표면적이 작으면서 진밀도가 큼 특징을 갖는다.

부가적으로 상기 각각의 소성 단계에서의 가스의 종류와 유량은 상기에 기재된 각각의 범위 내에서 변화시킬 수 있다.

즉, 열처리 온도, 분위기 가스의 종류 또는 가스유량은 소성 단계에서 각각의 범위 내에서 증가시키거나 감소시킬 수 있다. 또한 소성시간은 길수록 스피넬의 특성은 향상되는 경향을 나타낸다. 그러나 소성시간 및 온도는 상업적 응용을 고려하여 선택될 수 있다. 또한 각각의 소성 공정 사이에 제조된 스피넬을 냉각시킬 수도 있지만 효율을 고려하면 냉각 과정 없이 다음 단계로 이어지는 연속 공정을 효과적으로 적용할 수도 있다.

하기 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

#### [실시예]

##### 실시예 1

###### (스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조)

수산화리튬수화물 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )과 이산화망간 ( $\text{MnO}_2$ ) 분말을  $\text{Li}/\text{Mn}$  몰비가 0.538이 되도록 균일하게 혼합하였다.

###### (1차 소성)

충분하게 혼합된 분말을 로에 투입하고, 470 °C의 온도에서 10 시간 동안 공기 분위기 하에 소성하여 저온형 스피넬인  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 를 제조하였다. 이때의 공기 분위기는 공기 가스를 0.1 l /gh의 유량으로 로에 흘려주는 것이며, 이하의 다른 분위기도 동일한 유량으로 로에 흘려주되 가스의 종류만 변경한 것이다.

###### (2차 소성)

조성의 균일화 및 스피넬 형성반응을 촉진시키기 위하여 소성물을 재혼합한 후, 공기 분위기의 로에 투입하고 550 °C로 승온시켰다.

로의 온도가 550 °C로 도달한 후 로의 분위기를 공기 분위기에서 질소 분위기로 바꾸고 저온형 스피넬에 존재하던 과량의 산소가 충분히 제거될 만큼 10 시간 동안 550 °C를 유지하면서 소성하였다.

###### (3차 소성)

10 시간 유지 후, 로의 온도를 800 °C로 승온시키고, 승온 중 로의 온도가 650 °C에 도달하였을 때 로의 분위기를 질소 분위기에서 공기 분위기로 바꾸고 지나치게 방출되어 형성될 수 있는 산소 격자의 빈자리를 채우도록 800 °C로 승온하여 10 시간 동안 유지하면서 소성하였다.

소성 후 서서히 냉각하여 스피넬 구조의  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  리튬 망간 복합산화물을 얻었다.

###### (양극 활물질 적용 및 전지 특성 평가)

상기에서 제조된 리튬 망간 스피넬 화합물 분말을 양극 활물질로 사용하여 전극을 제조하였다. 이때 사용된 도전체로는 흑연(graphite)을, 결합제로는 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 사용하였고, 활물질, 도전체, 및 결합제의 비율은 중량비로 85 : 10 : 5로 하였다.

먼저 결합제를 NMP(n-methyl pyrrolidinone)에 용해시킨 후, 활물질과 도전체를 첨가시켜서 슬러리를 제조하였다

제조된 슬러리를 알루미늄 호일에 테이프 캐스팅(tape casting) 방법으로 코팅한 후, 130 °C의 진공 건조기에서 2 시간 동안 건조하고, 건조된 전극은 500 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압착시킨 후 잘라서 양극을 제조하였다.

음극에는 리튬 금속을 사용하고, 양극과 음극을 적당한 크기로 재단한 후, 리튬이온 2차 전지 셀(cell)을 제조하였다. 이때 사용한 전해질은 LiPF<sub>6</sub>가 1 몰 용해되고, 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate; EC)와 에틸메틸카보네이트(ethylmethyl carbonate; EMC)가 1 : 2의 몰비로 혼합된 용액을 사용하였다.

제조된 셀은 셀의 용량과 수명특성을 평가하였다. 이때 충전율과 방전율은 동일하게 0.2 C 속도로 하였고, 충·방전 저압의 범위는 3.4~4.3 V의 범위에서 실시하였다. 제조된 셀의 용량 및 수명특성 결과를 도 8에 나타내었다.

### 실시예 2

#### (스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조)

수산화리튬수화물(LiOH·H<sub>2</sub>O)과 이산화망간(MnO<sub>2</sub>) 분말을 Li/Mn 몰비가 0.538이 되도록 균일하게 혼합하였다.

#### (1차 소성)

실시 예 1과 동일하게 470 °C의 온도에서 10 시간 동안 공기 분위기 하에 1차 소성하여 저온형 스피넬을 제조하였다.

#### (2차 소성)

얻어진 저온형 스피넬의 반응을 촉진시키기 위하여 충분하게 재혼합한 후, 공기 분위기의 로에 투입하고, 로의 온도가 550 °C로 도달하여 로의 분위기를 공기 분위기에서 질소 분위기로 바꾸고 저온형 스피넬에 존재하던 과량의 산소가 충분히 제거될 만큼 10 시간 동안 650 °C를 유지하면서 소성하였다.

#### (3차 소성)

10 시간 유지 후, 다시 로의 분위기를 공기 분위기로 바꾸고 지나치게 방출되어 형성될 수 있는 산소 격자의 빈자리를 채우도록 800 °C로 승온하여 10 시간 동안 유지하면서 소성하였다. 이와 같은 2차, 3차 소성 조건을 도 7에 도시하였다. 소성 후 서서히 냉각하여 스피넬 구조의 Li<sub>1.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> 리튬 망간 복합산화물을 얻었다.

#### (양극 활물질 적용 및 전지 특성 평가)

상기에서 제조된 리튬 망간 스피넬 화합물 분말을 양극 활물질로 사용하여 실시예 1과 같은 방법으로 전극을 제조하고, 리튬이온 2차 전지를 제조하였다.

제조된 셀의 용량 및 수명특성 결과를 도 8에 나타내었다.

### 실시예 3

#### (스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조)

수산화리튬수화물(LiOH·H<sub>2</sub>O)과 이산화망간(MnO<sub>2</sub>) 분말을 Li/Mn 몰비가 0.579가 되도록 균일하게 혼합하였다.

#### (1차 소성)

실시 예 1과 동일하게 470 °C의 온도에서 10 시간 동안 공기 분위기 하에 1차 소성하여 저온형 스피넬을 제조하였다.

#### (2차 소성)

얻어진 저온형 스피넬의 반응을 촉진시키기 위하여 충분하게 재혼합한 후, 공기 분위기의 로에 투입하고, 로의 온도가 530 °C로 도달하여 로의 분위기를 공기 분위기에서 질소 분위기로 바꾸고 저온형 스피넬에 존재하던 과량의 산소가 충분히 제거될 만큼 650 °C까지 10 시간 동안 서서히 승온하면서 소성하였다.

## (3차 소성)

650 °C에 다달은 후, 다시 로의 분위기를 공기 분위기로 바꾸고 지나치게 방출되어 형성될 수 있는 산소 격자의 빈자리를 채우도록 800 °C로 승온하여 10 시간 동안 유지하면서 소성하였다. 이와 같은 2차, 3차 소성 조건을 도 7에 도시하였다. 소성 후 서서히 냉각하여 스피넬 구조의  $\text{Li}_{1.1} \text{Mn}_{1.9} \text{O}_4$  리튬 망간 복합산화물을 얻었다.

## (양극 활물질 적용 및 전지 특성 평가)

상기에서 제조된 리튬 망간 스피넬 화합물 분말을 양극 활물질로 사용하여 실시예 1과 같은 방법으로 전극을 제조하고, 리튬이온 2차 전지를 제조하였다.

제조된 셀의 용량 및 수명특성 결과를 도 8에 나타내었다.

## 비교예 1

## (스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조)

수산화리튬수화물( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )과 이산화망간( $\text{MnO}_2$ ) 분말을  $\text{Li}/\text{Mn}$  몰비가 0.538이 되도록 균일하게 혼합하였다.

## (1차 소성)

실시예 1과 동일하게 470 °C의 온도에서 10 시간 동안 공기 분위기 하에 1차 소성하여 저온형 스피넬을 제조하였다.

## (2차 소성)

얻어진 저온형 스피넬의 반응을 촉진시키기 위하여 충분하게 재혼합한 후, 공기 분위기의 로에 투입하고, 로의 온도를 800 °C로 승온하여 공기 분위기에서 20 시간 동안 소성하여 스피넬 분말을 제조하였다. 열처리 과정에서 분위기 조절용 공기의 유량을 0.1 l /gh 으로 하였다. 이와 같은 2차 소성 조건을 도 7에 도시하였다. 소성 후 서서히 냉각하여 스피넬 구조의  $\text{Li}_{1.05} \text{Mn}_{1.95} \text{O}_4$  리튬 망간 복합산화물을 얻었다.

## (양극 활물질 적용 및 전지 특성 평가)

상기에서 제조된 리튬 망간 스피넬 화합물 분말을 양극 활물질로 사용하여 실시예 1과 같은 방법으로 전극을 제조하고, 리튬이온 2차 전지를 제조하였다.

제조된 셀의 용량 및 수명특성 결과를 도 8에 나타내었다.

## 비교예 2

## (스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조)

수산화리튬수화물( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )과 이산화망간( $\text{MnO}_2$ ) 분말을  $\text{Li}/\text{Mn}$  몰비가 0.579로 변경한 것 이외에는 비교예 1과 동일하게 1차, 2차 소성을 하였다. 이와 같은 2차 소성 조건을 도 7에 도시하였다.

소성 후 서서히 냉각하여 스피넬 구조의  $\text{Li}_{1.1} \text{Mn}_{1.9} \text{O}_4$  리튬 망간 복합산화물을 얻었다.

## (양극 활물질 적용 및 전지 특성 평가)

상기에서 제조된 리튬 망간 스피넬 화합물 분말을 양극 활물질로 사용하여 실시예 1과 같은 방법으로 전극을 제조하고, 리튬이온 2차 전지를 제조하였다.

제조된 셀의 용량 및 수명특성 결과를 도 8에 나타내었다.

### 비교예 3

(스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물의 제조)

수산화리튬수화물( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )과 이산화망간( $\text{MnO}_2$ ) 분말을  $\text{Li}/\text{Mn}$  몰비가 0.538이 되도록 균일하게 혼합하였다.

(소성)

상기 혼합물을 로에 투입하고 승온시켜  $600^\circ\text{C}$ 에서 20 시간 동안 질소 분위기 하에 소성하였다. 열처리 과정에서 분위기 조절용 질소의 유량을  $0.1 \text{ l } / \text{gh}$  으로 하였다. 이와 같은 소성 조건을 도 7에 도시하였다. 소성 후 서서히 냉각하여 스피넬 구조의  $\text{Li}_{1.05} \text{ Mn}_{1.95} \text{ O}_4$  리튬 망간 복합산화물을 얻었다.

(양극 활물질 적용 및 전지 특성 평가)

상기에서 제조된 리튬 망간 스피넬 화합물 분말을 양극 활물질로 사용하여 실시예 1과 같은 방법으로 전극을 제조하고, 리튬이온 2차 전지를 제조하였다.

제조된 셀의 용량 및 수명특성 결과를 도 8에 나타내었다.

### 발명의 효과

본 발명의 제조방법에 따라서 제조된 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물은 구조적으로 안정하고, 조성이 균일하며, 이를 양극 활물질로 사용하는 리튬이온 전지는 용량 및 수명특성이 우수하다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

$\text{Li}_{1+x} \text{ Mn}_{2-x} \text{ O}_4$  ( $0.02 \leq x \leq 0.12$ )의 스피넬 구조 리튬 망간 복합산화물의 제조방법에 있어서,

a) i ) 리튬 화합물; 및

ii) 망간 화합물

을 혼합하는 단계;

b) 상기 a)단계의 혼합물을 공기 분위기 하에서 300 내지  $530^\circ\text{C}$ 의 소성온도

로 소성하는 단계;

c) 상기 b)단계의 소성물을 불활성 가스 분위기 하에서 530 내지  $680^\circ\text{C}$ 의

소성온도로 소성하는 단계; 및

d) 상기 c)단계의 소성물을 공기 분위기 하에서 700 내지  $900^\circ\text{C}$ 의 소성온도

로 소성하는 단계

를 포함하는 리튬 망간 복합산화물의 제조방법.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

a) i ) 리튬 화합물; 및

ii) 망간 화합물

을 Li/Mn의 몰비가 1 : 1.98 내지 1.12 : 1.88 이 되도록 혼합하는 단계;

b) 상기 a) 단계의 혼합물을 로에서

i ) 공기 또는 산소부피 함량 10 % 이상인 혼합가스를 0.05 내지 2.0

$\ell /gh$ 의 유량으로 로에 공급하여 얹는 공기 분위기;

ii) 소성온도 300 내지 530 °C; 및

iii) 소성유지시간 5 내지 20 시간

의 소성조건으로 소성하는 단계;

c) 상기 b) 단계의 소성물을 로에서

i ) 불활성 가스 또는 산소부피 함량 7 % 이하인 혼합가스를 0.05 내지

2.0  $\ell /gh$ 의 유량으로 로에 공급하여 얹는 불활성 가스 분위기;

ii) 소성온도 530 내지 680 °C; 및

iii) 소성유지시간 5 내지 30 시간

의 소성조건으로 소성하는 단계;

d) 상기 c) 단계의 소성물을 로에서

i ) 공기 또는 산소부피 함량 10 % 이상인 혼합가스를 0.01 내지 2.0

$\ell /gh$ 의 유량으로 로에 공급하여 얹는 공기 분위기;

ii) 소성온도 700 내지 900 °C; 및

iii) 소성유지시간 3 내지 20 시간

의 소성조건으로 소성하는 단계

를 포함하는 리튬 망간 복합산화물의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 a) 단계 i )의 리튬 화합물이  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{COO}$ , 및  $\text{LiCHO}_2$ 로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 리튬 망간 복합산화물의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 a) 단계 ii )의 망간화합물이  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ , 및  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 리튬 망간 복합산화물의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 c) 단계의 소성은 열처리 온도인 530 내지 680 °C에 이르는 승온시의 가스분위기가 공기 또는 산소부피 함량 10 % 이상인 혼합가스의 분위기인 리튬 망간 복합산화물의 제조방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 c) 단계의 소성이 b) 단계에서 제조된 소성을 냉각하고, 재혼합한 후 소성온도로 승온하는 리튬 망간 복합산화물의 제조방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 c) 단계의 소성이 b) 단계에서 제조된 소성을 냉각하지 않고 그대로 소성온도로 승온하는 리튬 망간 복합산화물의 제조방법.

청구항 8.

스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물 분말을 활물질로 사용하는 양극을 포함하는 리튬 이온 전지에 있어서, 상기 양극 활물질이

a) i ) 리튬 화합물; 및

ii ) 망간 화합물

을 혼합하는 단계;

b) 상기 a) 단계의 혼합물을 공기 분위기 하에서 300 내지 530 °C의 소성온도로 소성하는 단계;

c) 상기 b) 단계의 소성물을 불활성 가스 분위기 하에서 530 내지 680 °C의

소성온도로 소성하는 단계; 및

d) 상기 c) 단계의 소성물을 공기 분위기 하에서 700 내지 900 °C의 소성온도

로 소성하는 단계

를 포함하는 제조방법으로 제조되는  $\text{Li}_{1+x} \text{Mn}_{2-x} \text{O}_4$  ( $0.02 < x < 0.12$ )의 스피넬 구조 리튬 망간 복합산화물인 리튬 이온 전지.

청구항 9.

$\text{Li}_{1+x} \text{Mn}_{2-x-y} \text{M}_y \text{O}_4$  ( $0.02 < x < 0.12, 0 < y < 0.1$ )의 스피넬 리튬 망간 복합산화물의 제조방법에 있어서,

a) i) 리튬 화합물;

ii) 망간 화합물; 및

iii) Cr, Co, Al, B, Ga, Ni, Ti, 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택되는

금속원소 또는 금속원소 산화물

을 혼합하는 단계;

b) 상기 a) 단계의 혼합물을 공기 분위기 하에서 300 내지 530 °C의 소성온도

로 소성하는 단계;

c) 상기 b) 단계의 소성물을 불활성 가스 분위기 하에서 530 내지 680 °C의

소성온도로 소성하는 단계; 및

d) 상기 c) 단계의 소성물을 공기 분위기 하에서 700 내지 900 °C의 소성온도

로 소성하는 단계

를 포함하는 리튬 망간 복합산화물의 제조방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

상기 a) 단계 i)의 리튬 화합물이  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{COO}$ , 및  $\text{LiCHO}_2$ 로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 리튬 망간 복합산화물의 제조방법.

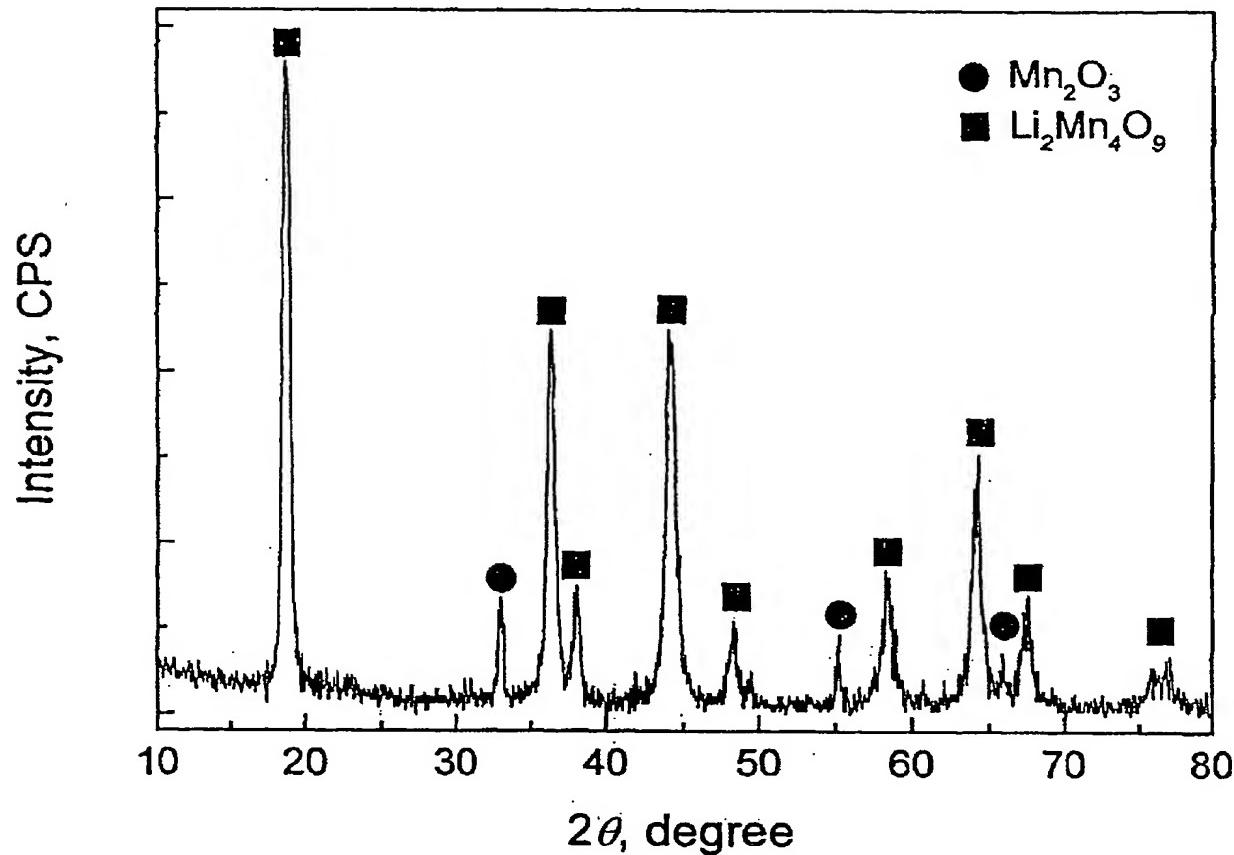
청구항 11.

제 9 항에 있어서,

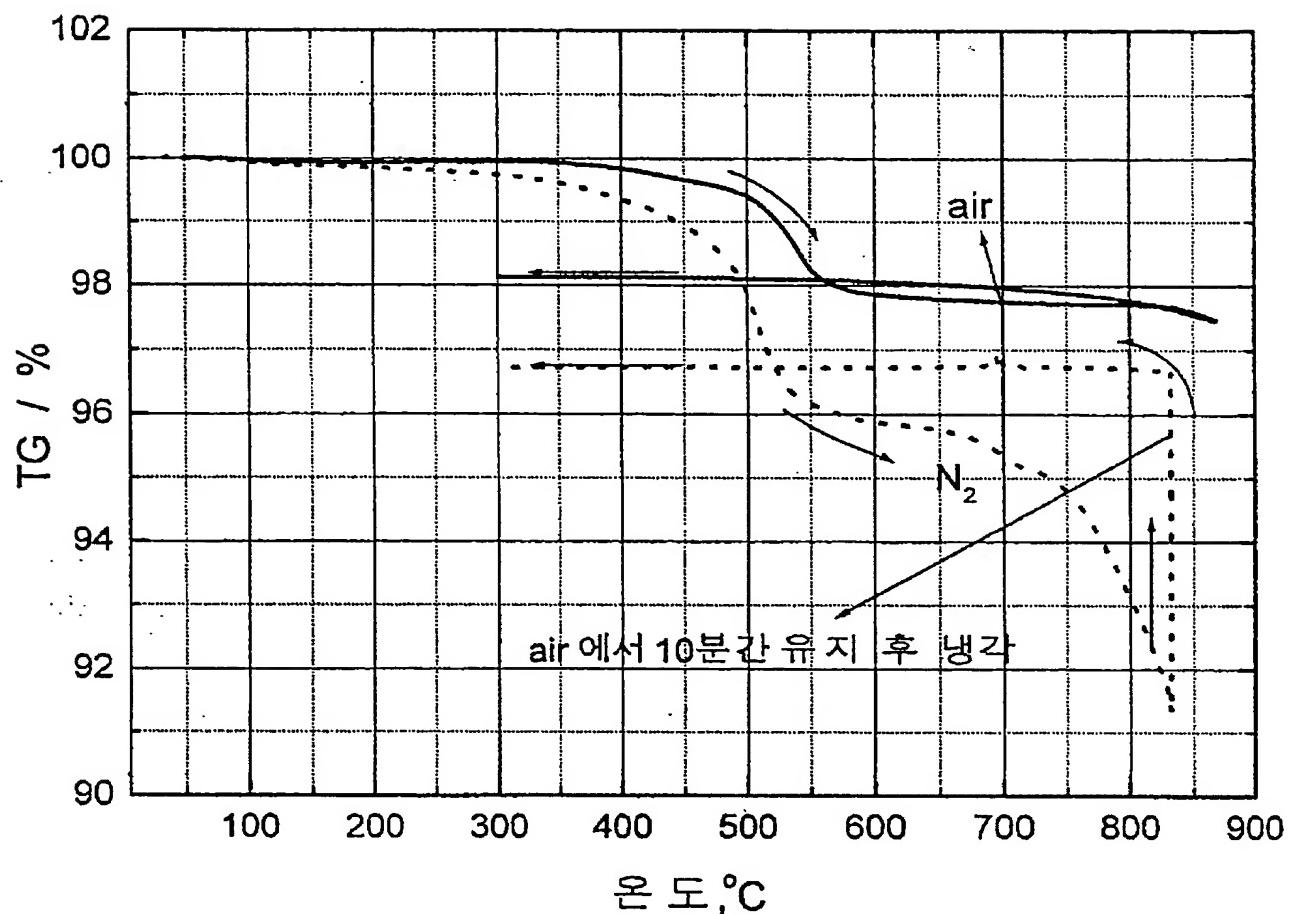
상기 a) 단계 ii)의 망간화합물이  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $MnCO_3$ ,  $Mn(CH_3COO)_2$ ,  $MnSO_4$ , 및  $Mn(NO_3)_2$ 로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 리튬 망간 복합산화물의 제조방법.

도면

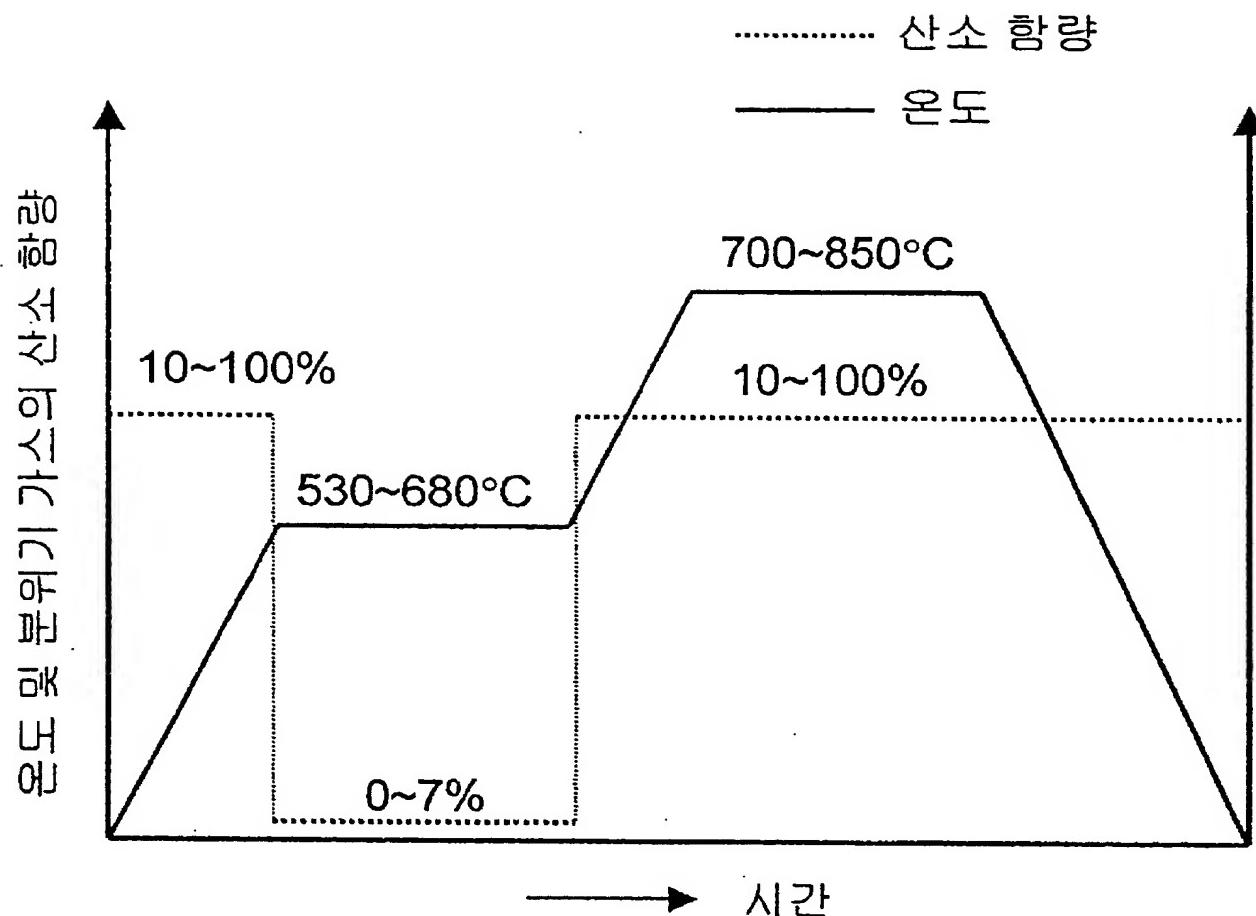
도면 1



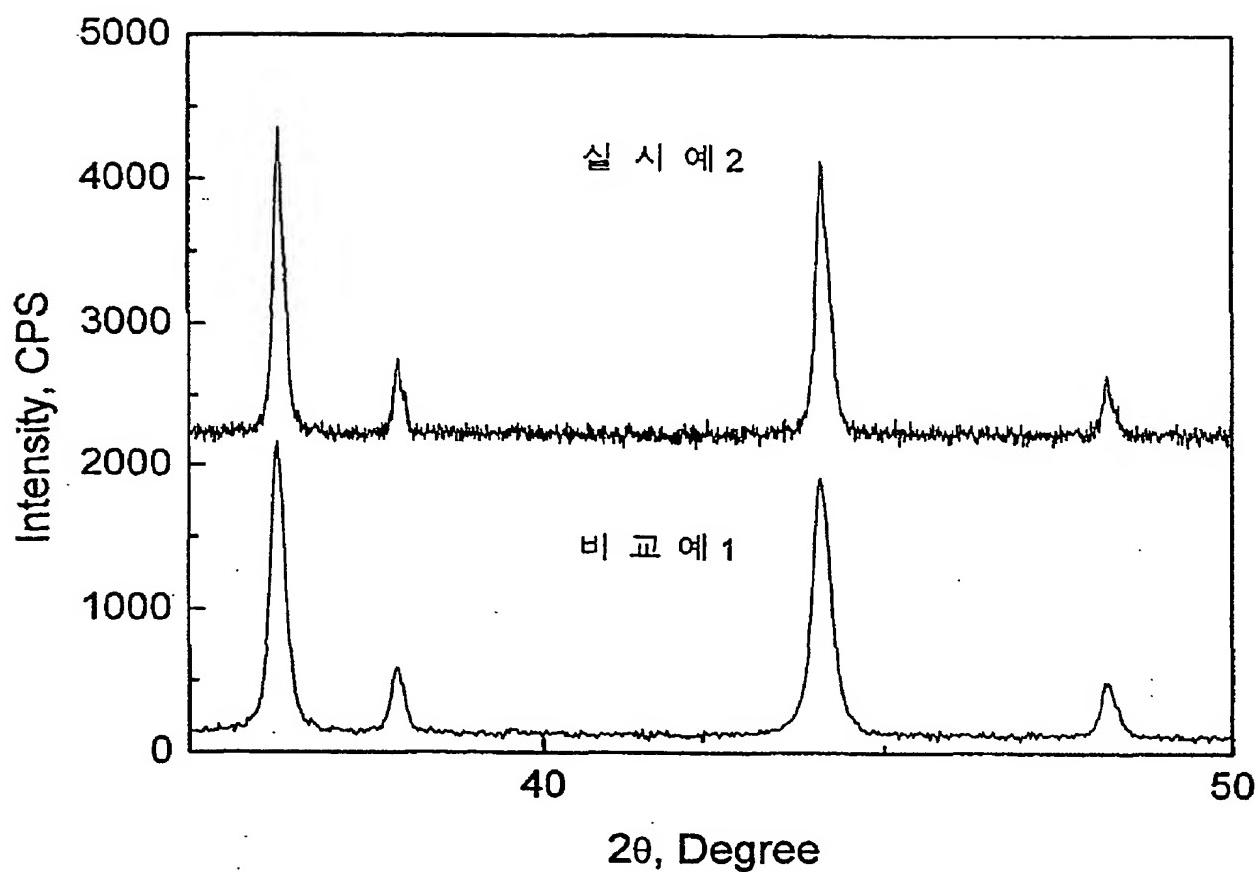
도면 2



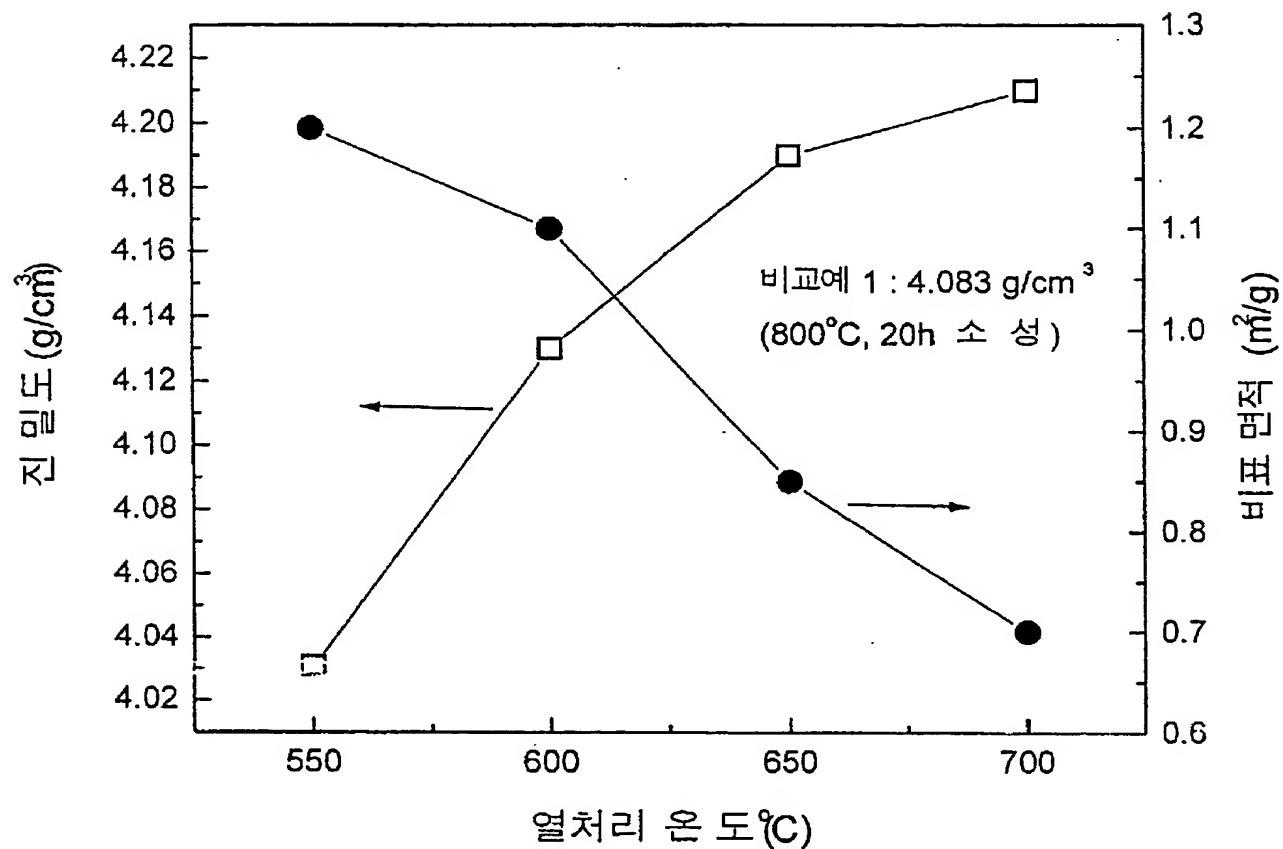
도면 3



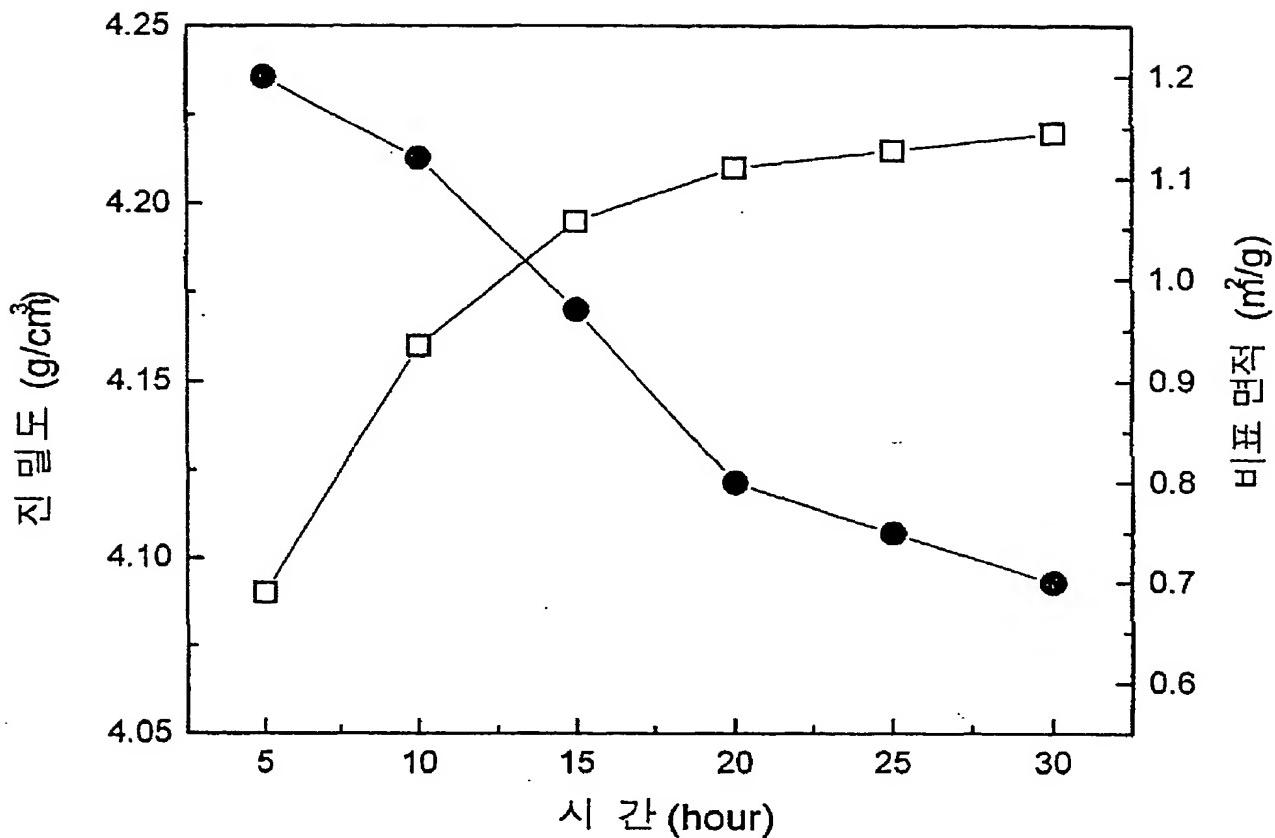
도면 4



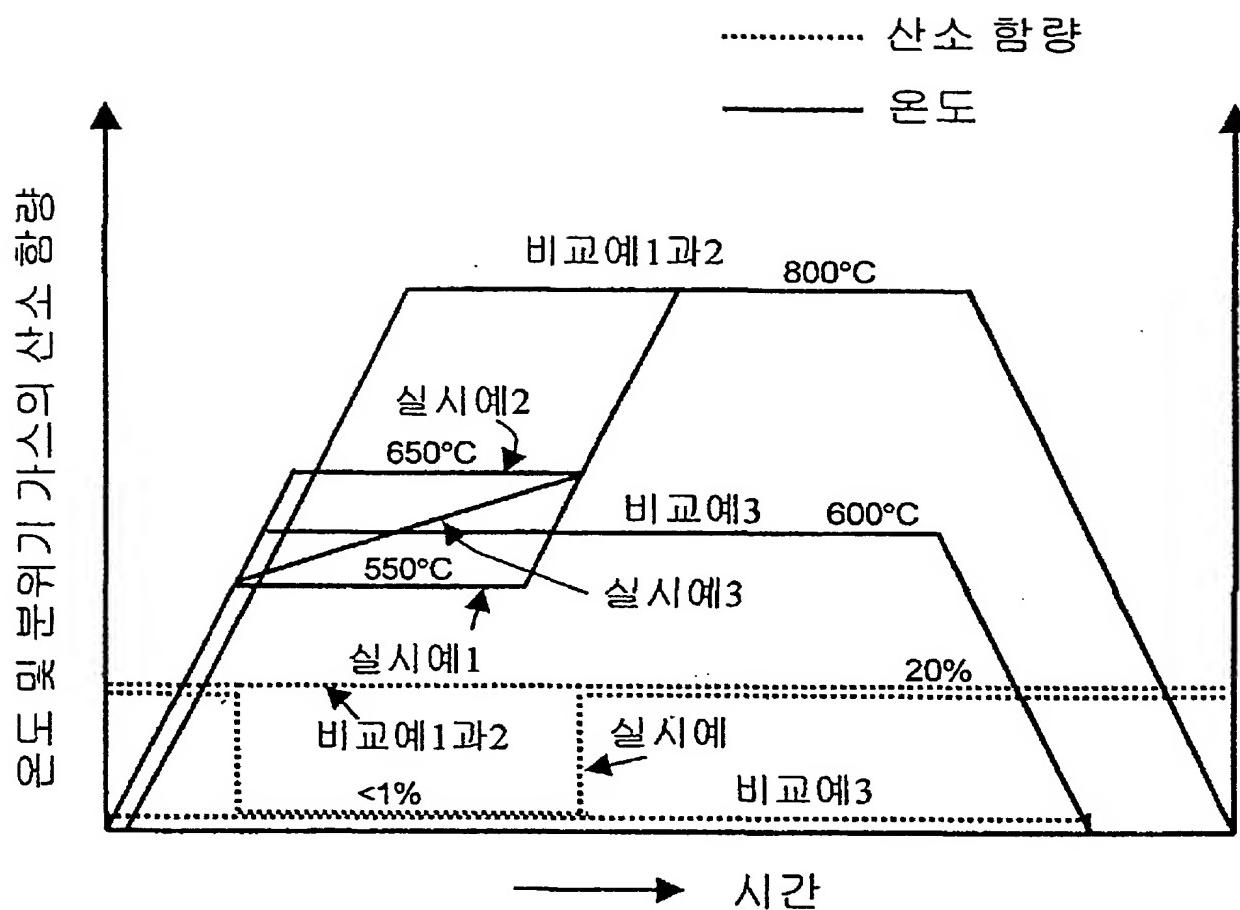
도면 5



도면 6



도면 7



도면 8

